

PAT-NO: JP359157173A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59157173 A
TITLE: ANTIOXIDANT
PUBN-DATE: September 6, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
NAMIKI, MITSUO
OSAWA, TOSHIHIKO
FUKUDA, YASUKO
OZAKI, TATSUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD	N/A

APPL-NO: JP58031632

APPL-DATE: February 25, 1983

INT-CL (IPC): C09K015/34, C11B005/00

US-CL-CURRENT: 252/398, 252/404

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an antioxidant capable of effectively suppressing the degradation of a food by oxidation, by treating crushed sesame seeds with β -glucosidase, and using the product as an active component of the antioxidant.

CONSTITUTION: Crushed sesame seeds (e.g. defatted sesame seeds after oil expression) or extract of sesame seeds with a solvent (preferably extracted with a hydrated alcohol composed of a mixture of a 1∼4C alcohol and water at a weight ratio of 10:90∼90:10) are treated with β -

glucosidase
preferably at 30°C; 60°C and 3-7pH. The reaction product
is
extracted with a hardly water-soluble solvent such as ethyl acetate
to obtain
the objective **antioxidant**.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭59—157173

⑮ Int. Cl.³
 C 09 K 15/34
 C 11 B 5/00

識別記号 庁内整理番号
 7003—4H
 6556—4H

⑯ 公開 昭和59年(1984)9月6日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ 抗酸化剤

⑯ 特 願 昭58—31632
 ⑯ 出 願 昭58(1983)2月25日
 ⑯ 発明者 並木満夫
 名古屋市名東区猪高町錫物師洞
 166番地の2
 ⑯ 発明者 大澤俊彦
 名古屋市千種区千代田橋2丁目

5番 5—205

⑯ 発明者 福田靖子
 名古屋市千種区池上町3丁目10
 番地の1第二池上住宅308
 ⑯ 発明者 尾崎龍彦
 西尾市永楽町6丁目74番地
 ⑯ 出願人 竹本油脂株式会社
 蒲郡市港町2番5号
 ⑯ 代理人 弁理士 入山宏正

明細書

1. 発明の名称

抗酸化剤

2. 特許請求の範囲

1 破碎された胡麻種子又は該胡麻種子の溶媒抽出物にβ-グルコシダーゼを作用させて得られる生成物を活性成分とする抗酸化剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、胡麻種子含有成分にβ-グルコシダーゼを作用させて得られる生成物を活性成分とし、食品の酸化劣化による変質を有效地に抑制することができる抗酸化剤に関する。

食用油脂及びこれを含有する加工食品がその加工段階や保存中に油脂の自動酸化によって鮮度の低下、変質、変敗等を起こすことはよく知られている。そこで、これらの油脂及び油脂含有加工食品、例えば大豆油、胡麻油、ナタネ油、サフラワー油、ヤシ油、ラード、魚油等の動植物油脂、ドレッシング、ショートニング、バター、マーガリン、ハム、ソーセージ、即席中華麺、揚菓子等の

油脂含有加工食品においては、必ず酸化劣化に対する何らかの防止対策を施すのが常である。また、ジュースや炭酸飲料等の天然あるいは加工飲料等においても、天然に又は添加剤として含まれるカロテン類をはじめとする色素や着色料の日光や人工光源等による退色現象が見られ、前記と同様に食品としての保存性を向上させるために何らかの対策が必要である。

従来、この様な食品類の酸化劣化、変質、退色等に対して、食品の保存性を向上させる目的で、実際には各種の抗酸化剤や保存料等が食品添加物として広く使用されている。これらの食品添加物は、天然から人工へと多岐にわたるが、昨今では安全性の面からこれらの使用に関して規制の対象とされたり、更には安全性が不明確で見直しがされたりして、食品に使用し得る添加物に関しての社会的関心が高まり、より安全性の高いものへの要求が強まっているのが現状である。

本発明者らは、かかる状況下において、安全性の優れた有効な抗酸化性成分を得るべく鋭意研究

した結果、胡麻種子含有成分に β -グルコシダーゼを作用させることによって得られる生成物が優れた抗酸化性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、破碎された胡麻種子又は該胡麻種子の溶媒抽出物に β -グルコシダーゼを作用させて得られる生成物を活性成分とする抗酸化剤に係る。

本発明において、対象となる原料の一つである破碎された胡麻種子としては例えば搾油後の脱脂胡麻種子がある。胡麻種子を胡麻油と脱脂胡麻種子とに分離する搾油には種々の方法があり、通常は胡麻種子をそのままあるいは一旦焙煎した後に高圧で機械的に搾油するが、場合によっては搾油で得られる脱脂胡麻種子を更にヘキサン等を用いて抽出することもある。本発明では、焙煎の有無や溶媒抽出の有無等に關係なく、いずれの脱脂胡麻種子も使用し得る。また本発明は、脱脂前の胡麻種子にも適用できるが、この場合は後の処理効率を上げるために圧べんされた胡麻種子を使用す

ることが必要である。但し、本発明の目的に照らし、不用である油脂類の含有率が少ないと、前述の脱脂胡麻種子を使用する方がよい。

本発明において、対象となる原料の一つとして、前述の如き破碎された胡麻種子から、水、有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒で抽出して得た抽出物がある。この場合の有機溶媒は、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノールのような極性溶媒が適している。そして特に、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノールあるいはこれらの混合物と水との重量比が10:90~90:10の範囲にある含水アルコールにより得た抽出物が、本発明に有用な物質の抽出効率の高いこと、本発明に不用な物質の含有量の少ないと、しかも後の処理で β -グルコシダーゼを作用させる基質として最適であること等の理由で、正しく好適である。但し、有機溶媒を使用して抽出した場合には、後の処理における β -グルコシダーゼの変性を起こさないようにするため、乾燥又は有機溶媒分がなくなるまで濃

縮しておくのがよい。

β -グルコシダーゼによる処理は、破碎された胡麻種子又は該胡麻種子の溶媒抽出物を水に分散又は溶解した状態で行なう。この際、有害な微生物による汚染のないように、前もって除菌処理をしておくことが望ましく、具体的には、湿熱殺菌や除菌フィルター処理等の方法があるが、これらの方法は本発明の限定するところではない。また、 β -グルコシダーゼを有効に働かせるに、温度や、適当な緩衝溶液でpH値等を調整しておくことが望まれるが、一般に温度30~60℃でpH値3~7の範囲が好ましい。

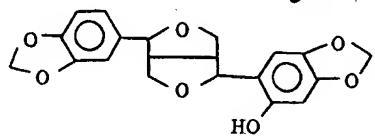
β -グルコシダーゼで処理した後、破碎された胡麻種子を対象とした場合は、酢酸エチルやブタノールの如き水に難溶な溶媒で抗酸化活性成分を抽出するか又は、そのままあるいはメタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノールの如き水に可溶な溶媒を加えた後、沪過や遠心分離で残渣を分離除去し、得られた生成物溶液を次の溶媒抽出物を対象とした場合と同様に処理する。

β -グルコシダーゼで処理した後、破碎された胡麻種子の溶媒抽出物を対象とした場合は、酢酸エチルやブタノールの如き水に難溶な溶媒で抗酸化活性成分を抽出するか又は、そのまま乾燥したり、あるいは乾燥や濃縮後にメタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノールの如き水に可溶な溶媒、これらの混合溶媒、これらと水との混合溶媒、酢酸エチルやブタノールの如き水に難溶な溶媒、で再抽出する。

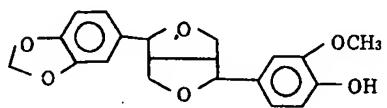
本発明における抗酸化活性成分について、本発明者らは、次の(I)、(II)、(III)の化合物を同定した。(I)はテトラヒドロ-1-[6-ヒドロキシ-3,4-(メチレンジオキシ)フェニル]-4-[3,4-(メチレンジオキシ)フェニル]-1H,3H-フロ[3,4-C]フラン、(II)はテトラヒドロ-1-[3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル]-4-[3,4-(メチレンジオキシ)フェニル]-1H,3H-フロ[3,4-C]フラン、(III)はテトラヒドロ-1-[3-メトキシ-4-ヒドロキシフェノキシ]-4-[3,4-(メチレンジオキシ)フェニル]-1H,3H-フロ[3,4-C]フラン。

ンジオキシ)フェニル] - 1H, 3H - フロ [3,4 - C] フランである。これらの化合物は、従来から胡麻種子に特徴的な化合物として知られる (IV) のセサミンや (V) のセサモリンと比較的似ているが、セサミンやセサモリンが抗酸化性を持たないので対し、強い抗酸化性を示す。

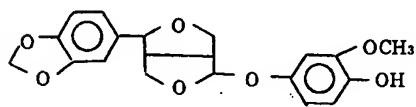
(I)



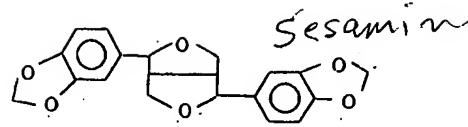
(II)



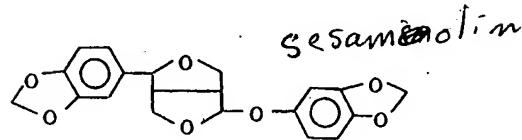
(III)



(IV)



(V)



以上説明した本発明に係る抗酸化剤は、優れた抗酸化性を有し、単品で又は他の成分と組み合わせて使用できる。

以下、実施例と性能実験例により、本発明の構成及び効果を更に具体的に説明する。

・実施例 1

中国産胡麻種子をエキスペラーテにて搾油後の脱脂胡麻種子（残油分 8.8 %）1kgを 10 l 四つ口フラスコに採り、70 % (W/W) エタノール 4,

5 kgを加え、室温下に 10 時間攪拌後、沪過して抽出沪液 3.8 kgを得た。これをエバボレーターにより 40 ℃ 以下で 450 gまで濃縮したところ、固体分は 11.6 % であった。このものに活性炭 1.5 gを加え、室温下に 1 時間攪拌した後、沪別し、更にエバボレーターにより 40 ℃ 以下で濃縮して、固体分 3.6 % の濃縮液 122 gを得た。

この濃縮液の 60 gに、シグマ社製の β -グルコシダーゼ (5000 U/g) 100 mgを pH 5 の M/10 酢酸 - 酢酸ナトリウムバッファ 40 gに溶解した酵素液と、同バッファ 100 gとを加え、37 ℃で 24 時間攪拌処理した。この処理液より酢酸エチル 200 mlで 3 回抽出し、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで一夜脱水し、沪過、脱溶媒して、黄かつ色の固体物（これを A とする）43.0 gを得た。

別に、前記した固体分 3.6 % の濃縮液 60 gに、pH 5 の酢酸 - 酢酸ナトリウムバッファ 140 gを加え、酢酸エチル 200 mlで 3 回抽出して、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで一夜脱水し、

沪過、乾燥したところ、黄かつ色の固体物（これを B とする）61 gを得た。

・実施例 2

中国産胡麻種子を破碎後、油分を n-ヘキサンにて抽出後の脱脂胡麻種子（残油分 0.81 %）50 gを 1 l 三角フラスコに採り、蒸留水 400 gを加えた後、オートクレーブにて 120 ℃ × 20 分間の滅菌処理をした。これを室温まで冷却後、pH 値を測定したところ 5.92 であった。これに、シグマ社製の β -グルコシダーゼ (5000 U/g) 100 mgを pH 5 の M/10 酢酸 - 酢酸ナトリウムバッファ 100 gに溶解した酵素液を加え、38 ℃で 24 時間攪拌処理した。その後、内容物を沪過し、沪液 246 gを得、これより酢酸エチル 200 mlで 3 回抽出し、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで一夜脱水後、沪過、脱溶媒して、黄かつ色の油状物と固状物との混合物（これを C とする）97 gを得た。

・性能実験例

実施例 1 と同 2 で得た 3 種の抽出物 A、B、C

の各 20 mg と市販の大豆レシチン 40 mg とを 2 ml のクロロホルムで均一溶解した後、脱溶媒して、各抽出物とレシチンとの混合物を作った。この混合物の各 12 mg づつと、レシチン 8 mg、dl- α -トコフェロール 4 mg、市販天然抗酸化剤（ライオンマコミック社製の SP-10）40 mg を各々 100 ml 三角フラスコに採り、塩基性アルミナのカラムを通して精製した精製胡麻油を各々のフラスコに 20 g づつ加え、50 °C に加温してよく振盪溶解した。

これらを、98 °C のオーブン中に保存し、常法により経時的に過酸化物価 (meq/kg) を測定した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

抗酸化剤	添加量 (mg)	過酸化物価 (meq/kg)				
		0時間	3時間	5時間	7時間	10時間
A + レシチン	4 + 8	6.5	26	38	74	125
C + レシチン	4 + 8	6.5	41	68	102	187
B + レシチン	4 + 8	6.5	52	92	136	200<
レシチン	8	6.5	58	100	143	200<
dl- α -トコフェロール	4	6.5	22	30	53	138
市販天然抗酸化剤	40	6.5	62	106	137	200<
無(コントロール)	-	6.5	72	120	168	200<

第 1 表の結果からも、本発明の抽出物 A 及び C は、優れた抗酸化性を示すことが判る。

特許出願人 竹本油脂株式会社

代理人 弁理士 入山宏正